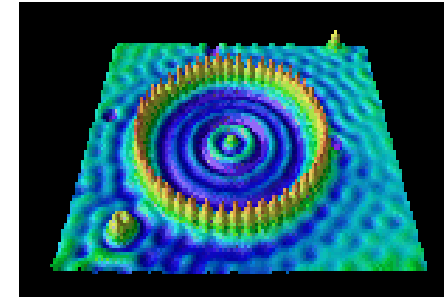
5/Maio/2017 – Aula 18

Aplicações:

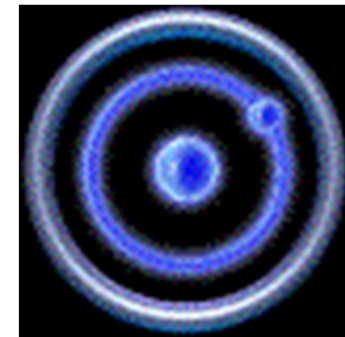
- **nanotecnologias;**
- **microscópio por efeito de túnel.**

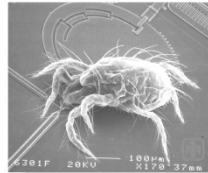
Equação de Schrödinger a 3 dimensões.

10/Maio/2017 – Aula 19

Átomo de hidrogénio

Modelo de Bohr

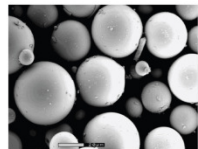
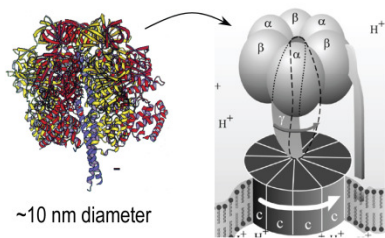
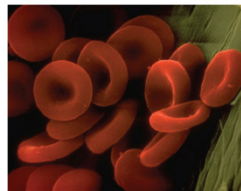
Modelo quântico. Números quânticos.

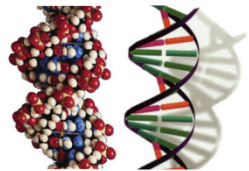
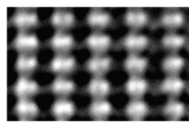
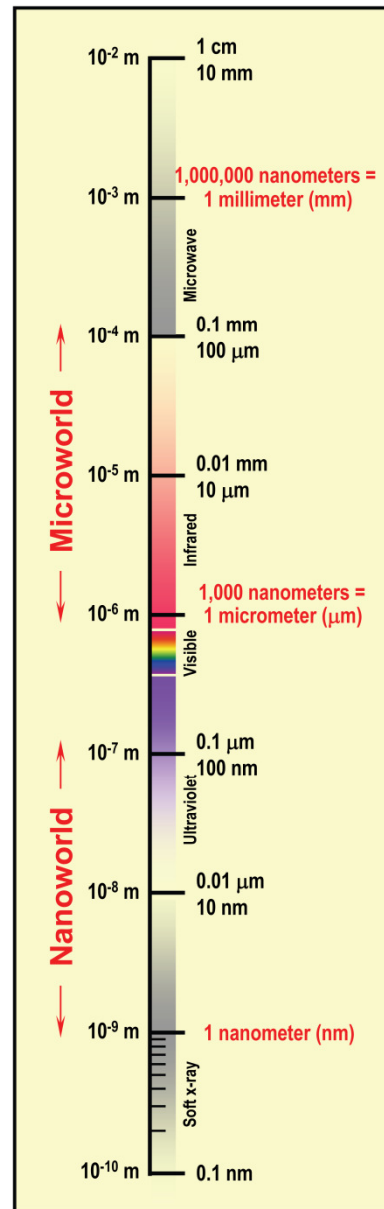
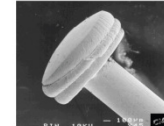
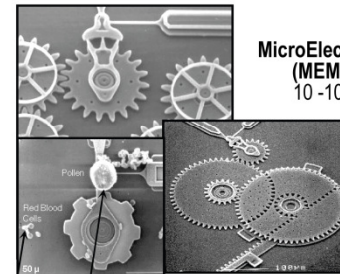
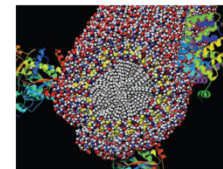
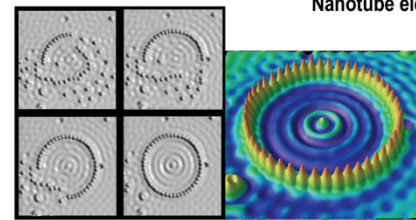
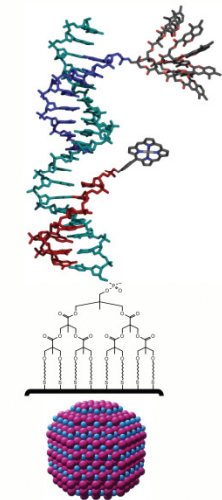
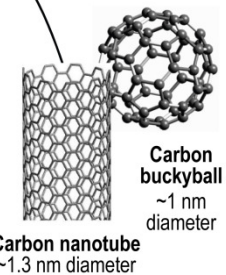
Aula anterior

The Scale of Things – Nanometers and More

Things Natural

Dust mite
200 µm

Ant
~ 5 mm

Human hair
~ 60-120 µm wide

Fly ash
~ 10-20 µm

Red blood cells
(~7-8 µm)

~10 nm diameter

ATP synthase

DNA
~2-1/2 nm diameter

Atoms of silicon
spacing 0.078 nm

Things Manmade

The Challenge

Fabricate and combine nanoscale building blocks to make useful devices, e.g., a photosynthetic reaction center with integral semiconductor storage.

Office of Basic Energy Sciences
Office of Science, U.S. DOE
Version 05-26-06, pmd

Aplicação: microscópio por efeito de túnel

Uma ponta de prova ("*tip*") condutora (< 1nm) é colocada muito próximo (≈ 1 nm) da superfície que se pretende analisar.

Quando a ponta de prova está próxima da nuvem electrónica em torno dos átomos da superfície, os electrões vão atravessar a distância superfície-ponta por efeito de túnel, com uma probabilidade $T = e^{-2\alpha L}$.

Se os *sensores* piezoeléctricos receberem um sinal (*feedback*) de forma a manter a corrente constante na *tip*, então a distância superfície-ponta também vai ser constante.

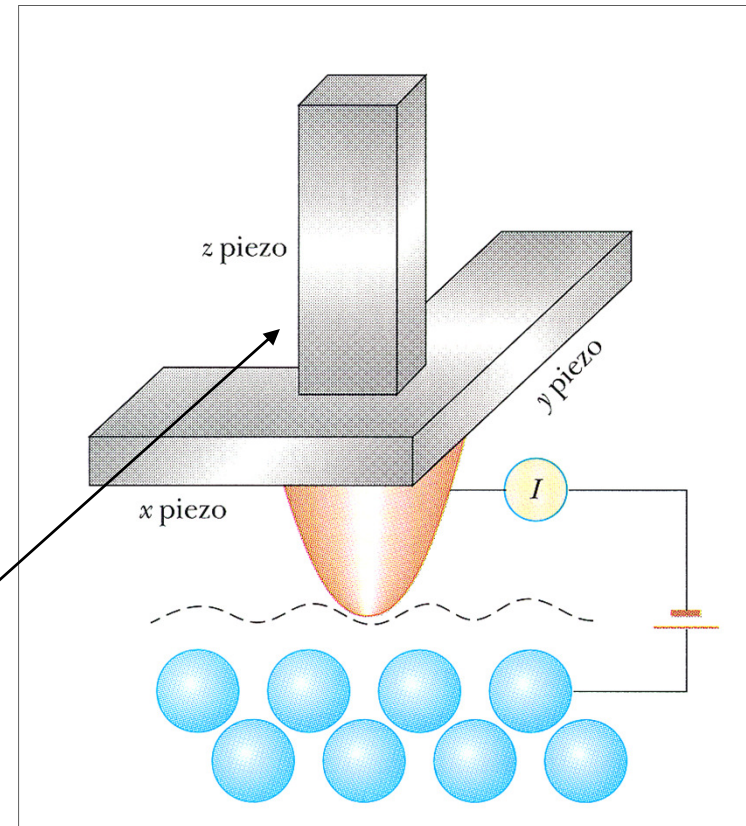



Diagrama de um microscópio por efeito de túnel

Aplicação: microscópio por efeito de túnel (cont.)

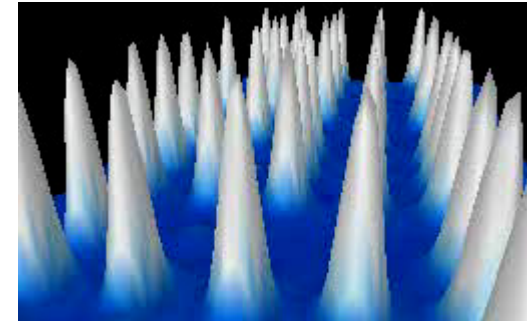
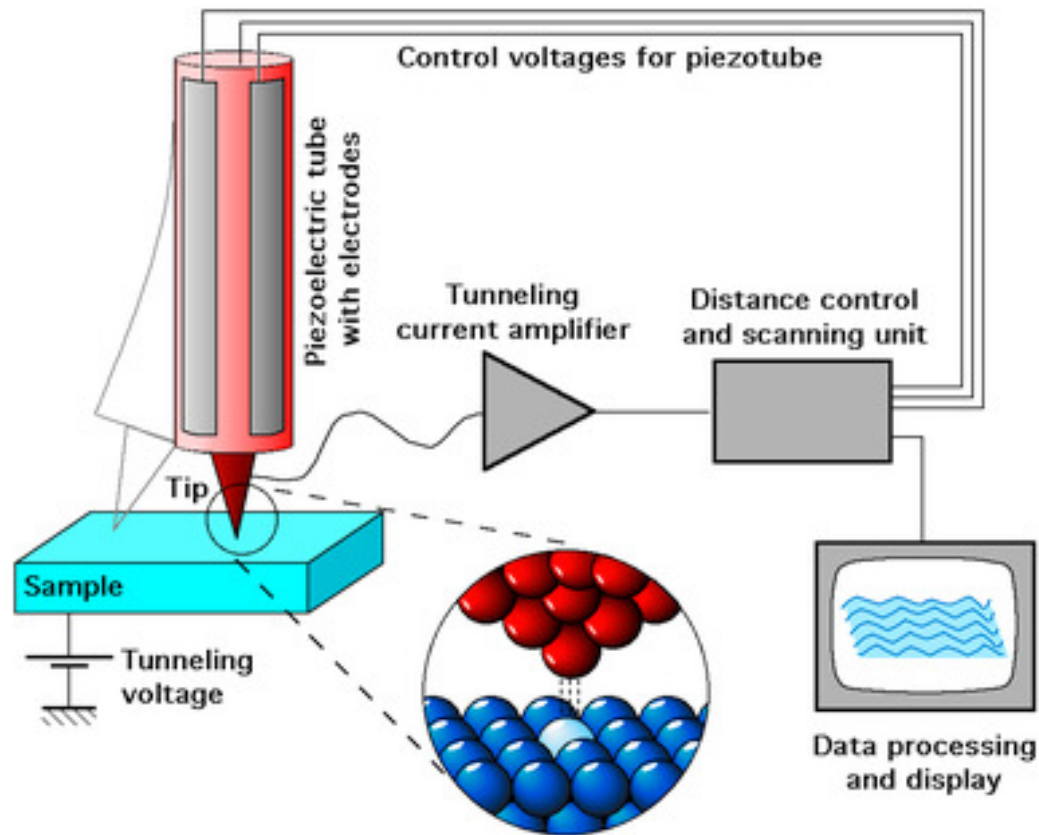
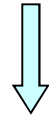



Imagem topográfica por efeito de túnel

Com um microscópio por efeito de túnel é possível medir alturas na superfície da ordem de $0{,}001.10^{-9}$ m, ≈ 1/100 do diâmetro atómico típico.

Aula anterior

Equação de Schrödinger a 3 dimensões

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\Psi$$

$$\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right) = -\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\Psi(x,y,z)$$

$$E_{cin} = \frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m} \quad \rightarrow \quad E_{cin}\,\psi(x,y,z) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)$$

Aula anterior

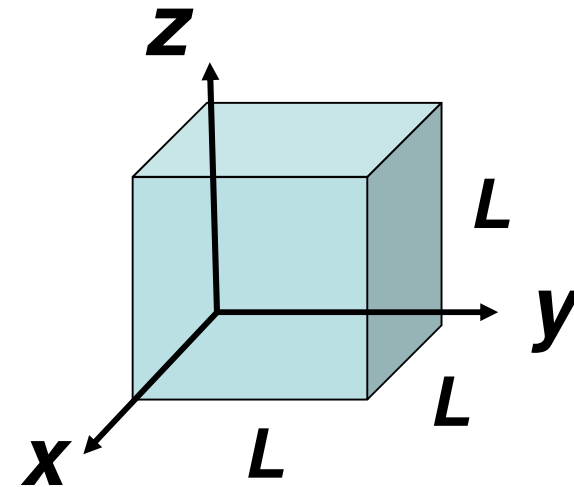
Equação de Schrödinger a 3 dimensões (cont.)

Poço de potencial **3D** com paredes infinitas, em que $U(x,y,z) = 0$ no interior e $U = \infty$ no exterior:

Partícula confinada

Tem-se $\psi(x,y,z) = 0$ nas 6 faces do cubo:

$x = 0, x = L ; y = 0, y = L ; z = 0, z = L.$

A **função de onda** espacial pode ser descrita como o produto de funções de (x,y,z) independentes:

$$\psi(x,y,z) = A \ sen\left(\frac{n_x \pi \ x}{L}\right) \ sen\left(\frac{n_y \pi \ y}{L}\right) \ sen\left(\frac{n_z \pi \ z}{L}\right)$$

Aula anterior

Equação de Schrödinger a 3 dimensões (cont.)

$$\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)=\frac{h^2}{8mL^2}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)=E$$

Níveis de energia permitidos:

$$E_{n_1,n_2,n_3}=\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\left(n_1^2+n_2^2+n_3^2\right)= E_1\left(n_1^2+n_2^2+n_3^2\right)$$

Aula anterior

Equação de Schrödinger a 3 dimensões (cont.)

Um nível de energia com mais do que uma função de onda associada chama-se **degenerado.**

Neste caso, para o 1º nível excitado:

$$E_{211} = E_{121} = E_{112} = 6\,E_1$$

(grau de degeneração = 3).

Em a) os níveis de energia são degenerados; em b), quando a simetria do potencial é retirada, os níveis deixam de ser degenerados .

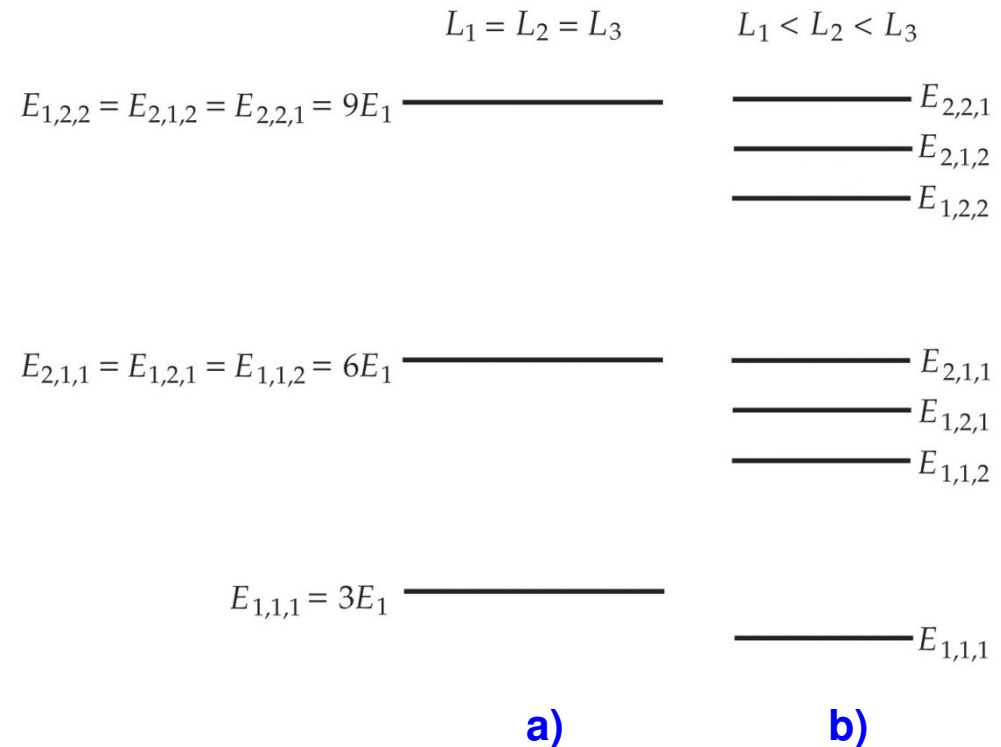



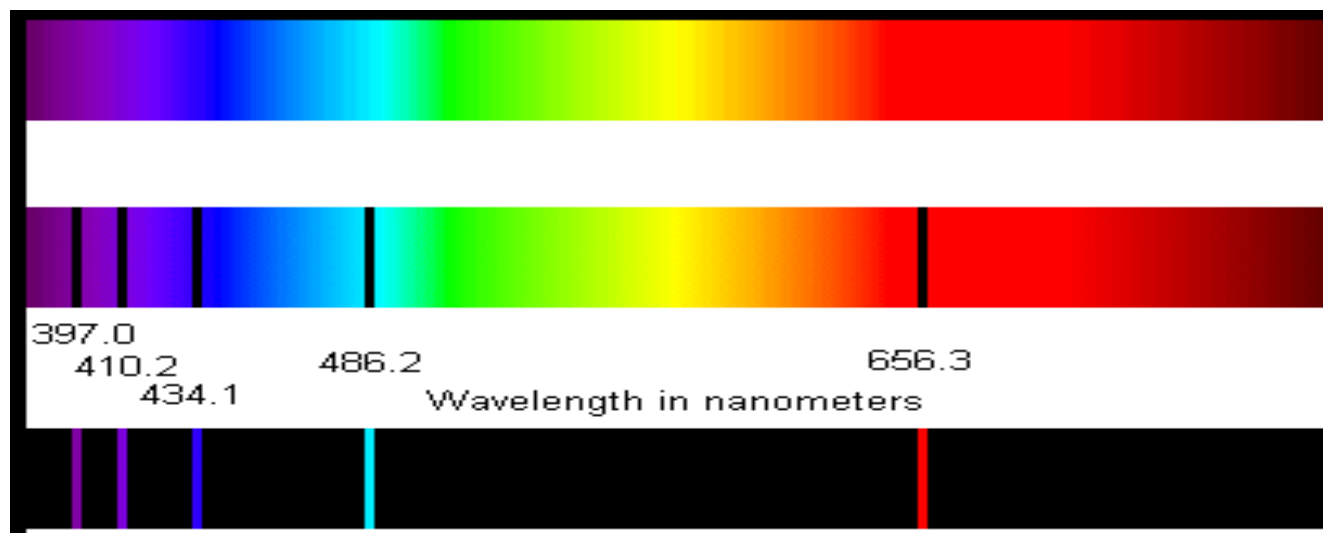
Diagrama de níveis de energia
a) poço cúbico infinito
b) poço infinito não-cúbico

Átomos – modelo de Bohr do hidrogénio

Átomo de hidrogénio

- **elemento mais abundante no universo**
- **produção de energia no Sol ($p + p \rightarrow d + e^{+} + \nu + 0{,}42$ MeV)**
- **teste para as teorias da Física Quântica.**

Modelo de Bohr do hidrogénio

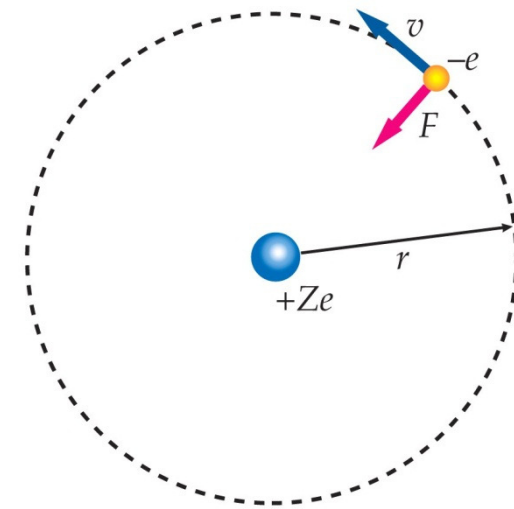
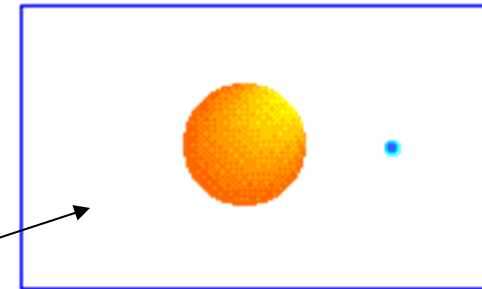
Como explicar a existência de riscas espectrais para os elementos? Por exemplo, as linhas das *séries de Balmer* para o hidrogénio:

Bohr **: os átomos só podem existir em certos estados de energia discretos.**

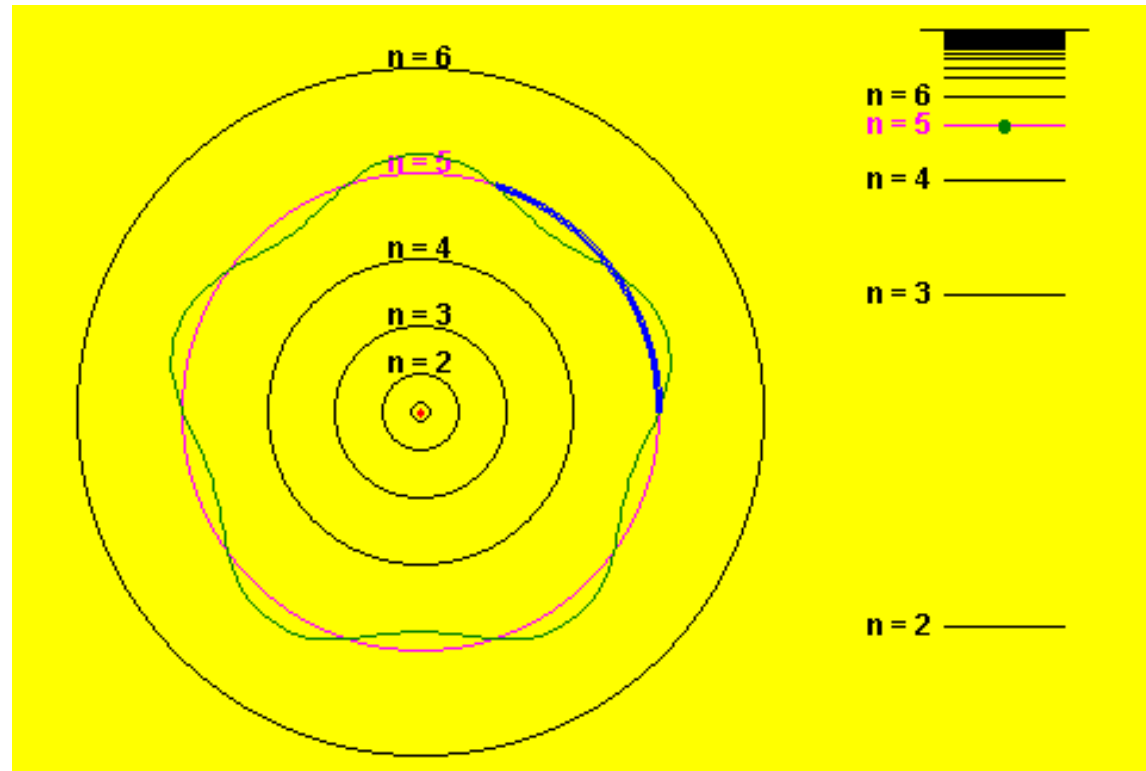
Modelo *planetário* semi-clássico :

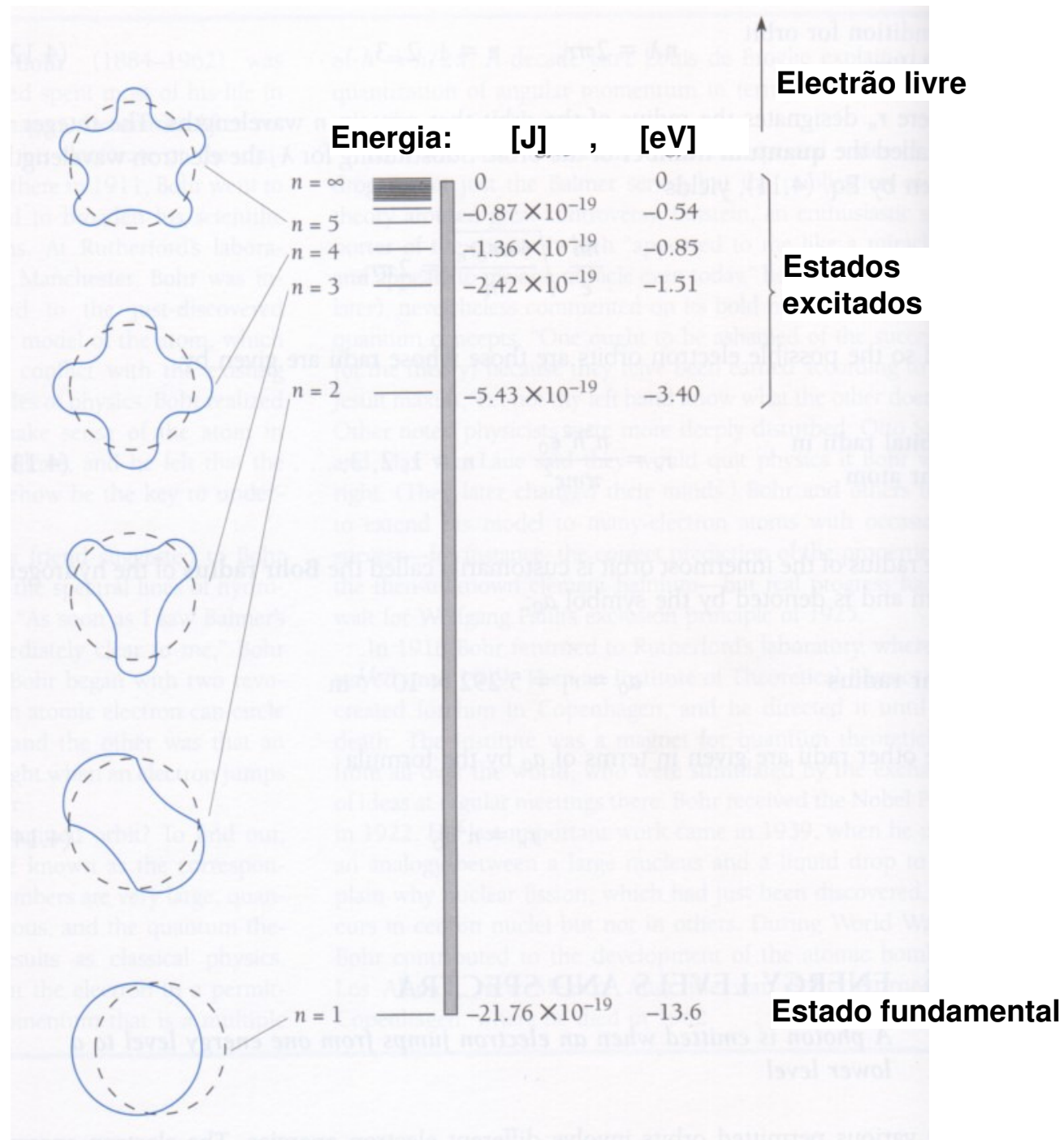
1) **os electrões deslocam-se em certas *órbitas circulares estáveis* em torno do protão, com raio r_n .**

2) **só as órbitas para as quais o comprimento é um *múltiplo inteiro* do comprimento de onda de de Broglie são estáveis :**

$$2\pi\, r_n = n\,\lambda = n\left(\frac{h}{p}\right)$$

3) **a força centrípeta é dada pela *lei de Coulomb*:**

$$\frac{m\,v^2}{r_n} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o\, r_n^{\,2}}$$

Modelo de Bohr

Comparação : modelo de *onda estacionária* para as órbitas electrónicas $\Rightarrow 2\pi r_n = n\lambda = n\,(h/p)$

Electrão livre
Energia: [J] , [eV]
n = ∞
0
0
n = 5
−0.87 ×10⁻¹⁹
−0.54
n = 4
−1.36 ×10⁻¹⁹
−0.85
n = 3
−2.42 ×10⁻¹⁹
−1.51
Estados excitados
n = 2
−5.43 ×10⁻¹⁹
−3.40
n = 1
−21.76 ×10⁻¹⁹
−13.6
Estado fundamental

Energia total numa órbita circular :

$$E_n = \frac{1}{2} m v_n^2 + U(r_n) = \frac{1}{2} m v_n^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_n} = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_o r_n}$$

de **2)** :
$$2\pi r_n = \frac{nh}{mv}$$
$$\rightarrow \quad v^2 = \left(\frac{n\hbar}{m r_n}\right)^2$$

de **3)** :
$$\frac{m v^2}{r_n} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r_n^2}$$
$$\rightarrow \quad v^2 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o m r_n}$$

Raio de Bohr **:**
$a_o = 5.29 \times 10^{-11}$ **m**

$$r_n = n^2 \left(\frac{\hbar^2 \, 4\pi\varepsilon_o}{m e^2}\right) = n^2 a_o$$

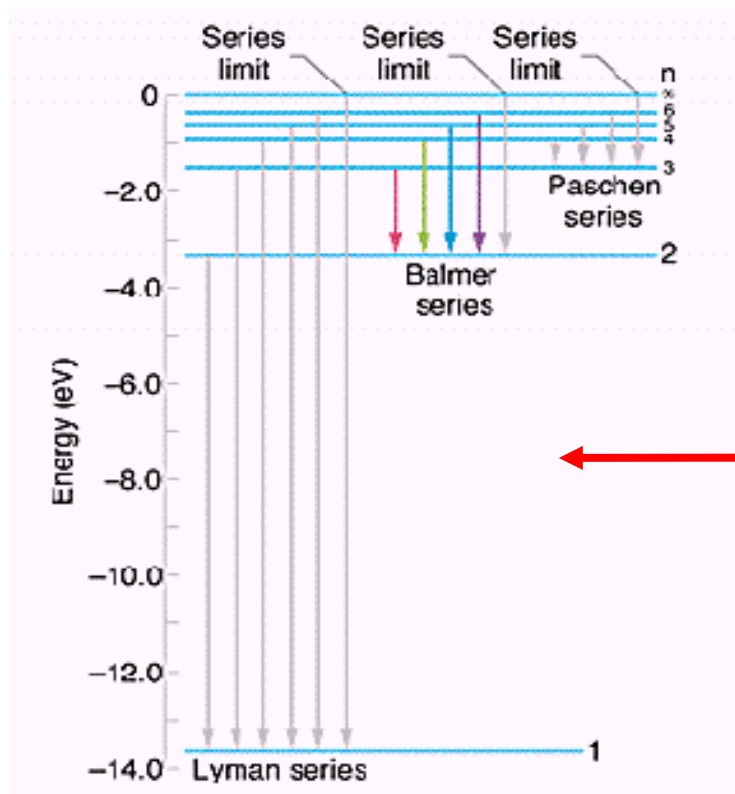
Energias permitidas:
$E_n = -13{,}6$ **eV** $/n^2$

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_o n^2 a_o} = -\frac{E_0}{n^2}$$

Raio de Bohr **:**
a_o = 5.29 x 10^{-11} m

$$r_n = n^2 \left(\frac{\hbar^2 \, 4\pi\varepsilon_o}{m e^2} \right) = n^2 \, a_o$$

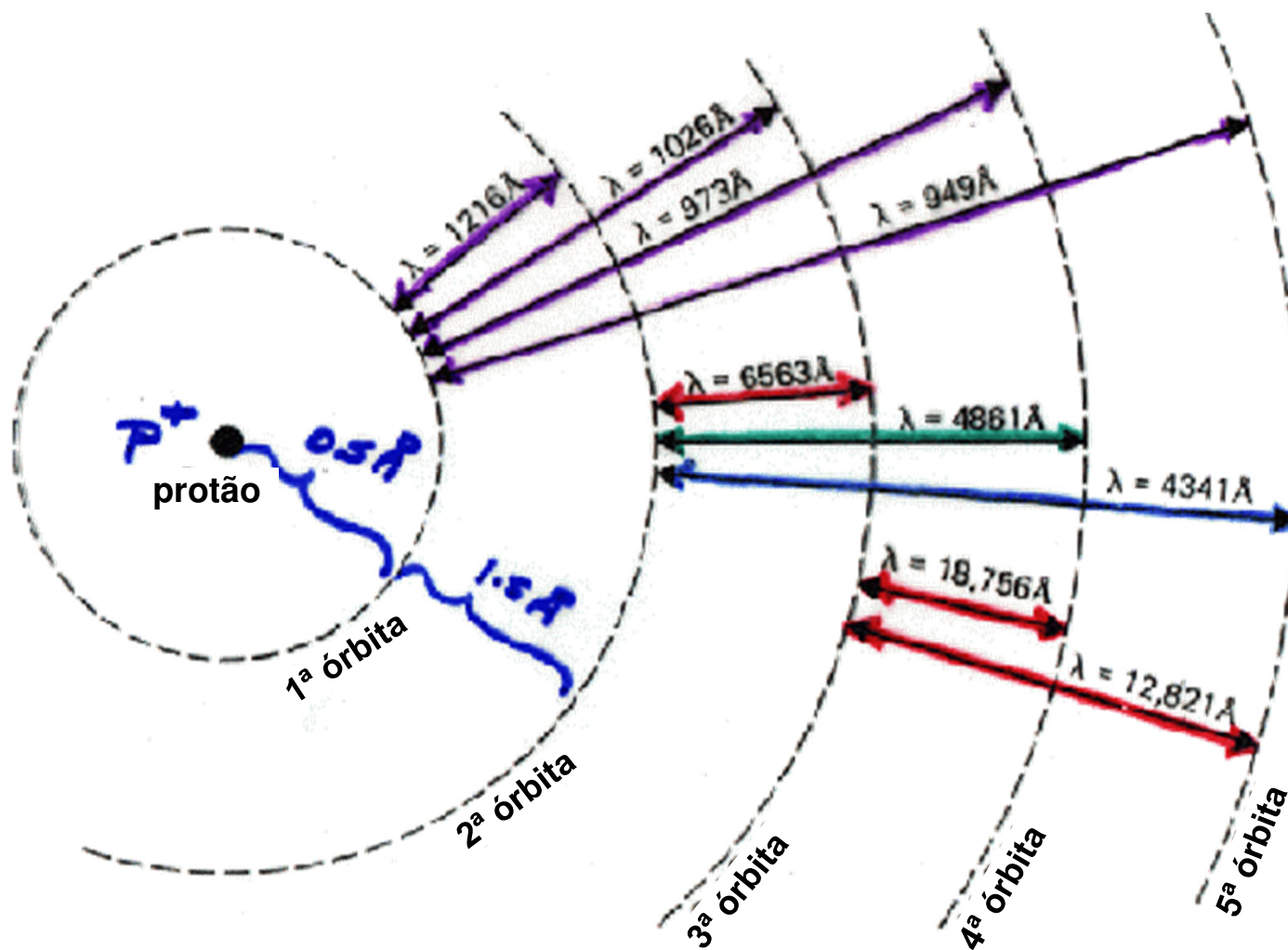
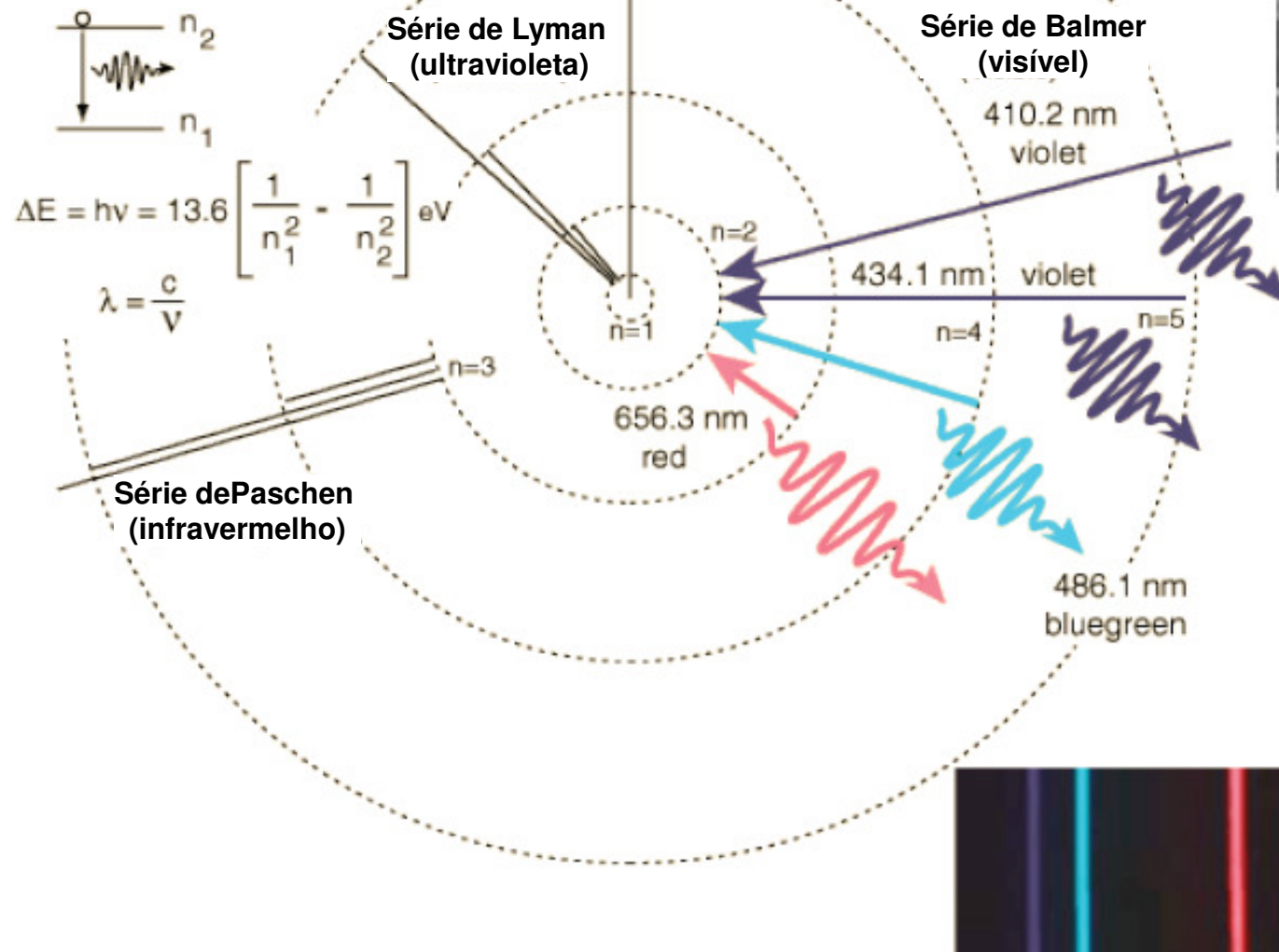
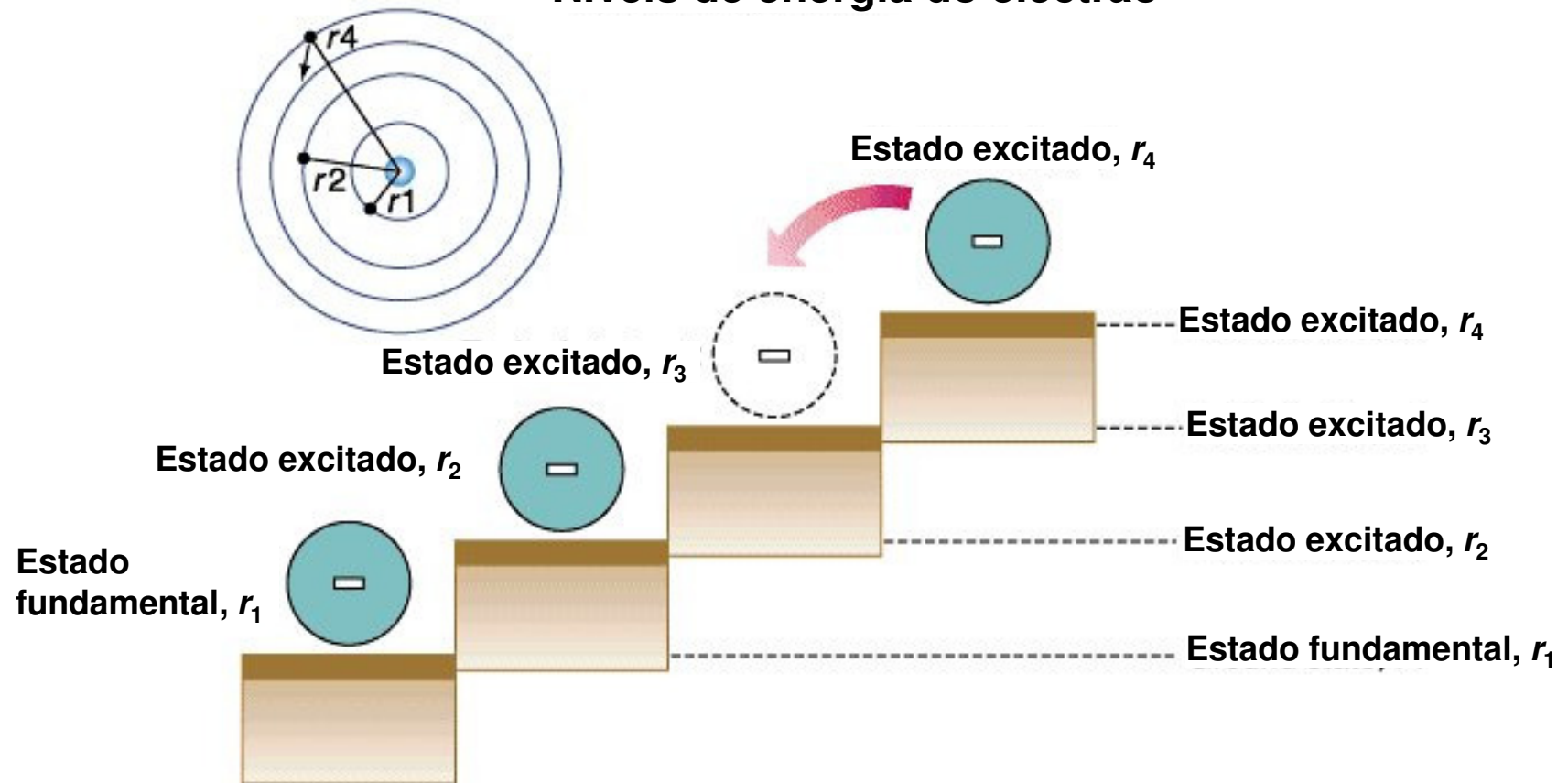
Modelo de Bohr :

1. O espectro de energia é explicado : E_n = -13,6 eV / n^2.
2. O espectro de riscas é explicado: os fotões são emitidos com
   $$hf = E_{inicial} - E_{final} \equiv \Delta E \; .$$
3. O raio de Bohr a_o está de acordo com o tamanho do átomo de hidrogénio no estado fundamental.

Expressão de Rydberg **para os comprimentos de onda observados**

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n^2_{final}} - \frac{1}{n^2_{inicial}}\right)$$

R = constante de Rydberg (medida experimentalmente)

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = hcR\,\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)$$

λ = 1216Å
λ = 1026Å
λ = 973Å
λ = 949Å
λ = 6563Å
λ = 4861Å
λ = 4341Å
λ = 18,756Å
λ = 12,821Å
p+
0.5Å
protão
1.5Å
1ª órbita
2ª órbita
3ª órbita
4ª órbita
5ª órbita

A partir do
modelo de Bohr:
n_2
n_1
$\Delta E = h\nu = 13.6\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right]$ eV
$\lambda = \frac{c}{\nu}$
Série de Lyman
(ultravioleta)
Série de Balmer
(visível)
410.2 nm
violet
434.1 nm violet
n=2
n=1
n=3
n=4
n=5
656.3 nm
red
486.1 nm
bluegreen
Série dePaschen
(infravermelho)

Níveis de energia do electrão
r4
r2
r1
Estado excitado, r_4
Estado excitado, r_3
Estado excitado, r_2
Estado fundamental, r_1
Estado excitado, r_4
Estado excitado, r_3
Estado excitado, r_2
Estado fundamental, r_1

Energia potencial *U(r)* :

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o\, r}$$

Energy

600 400 200 0 200 400 600 r (pm)

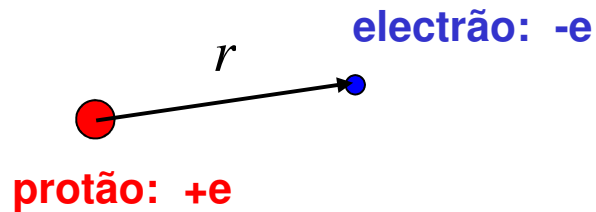
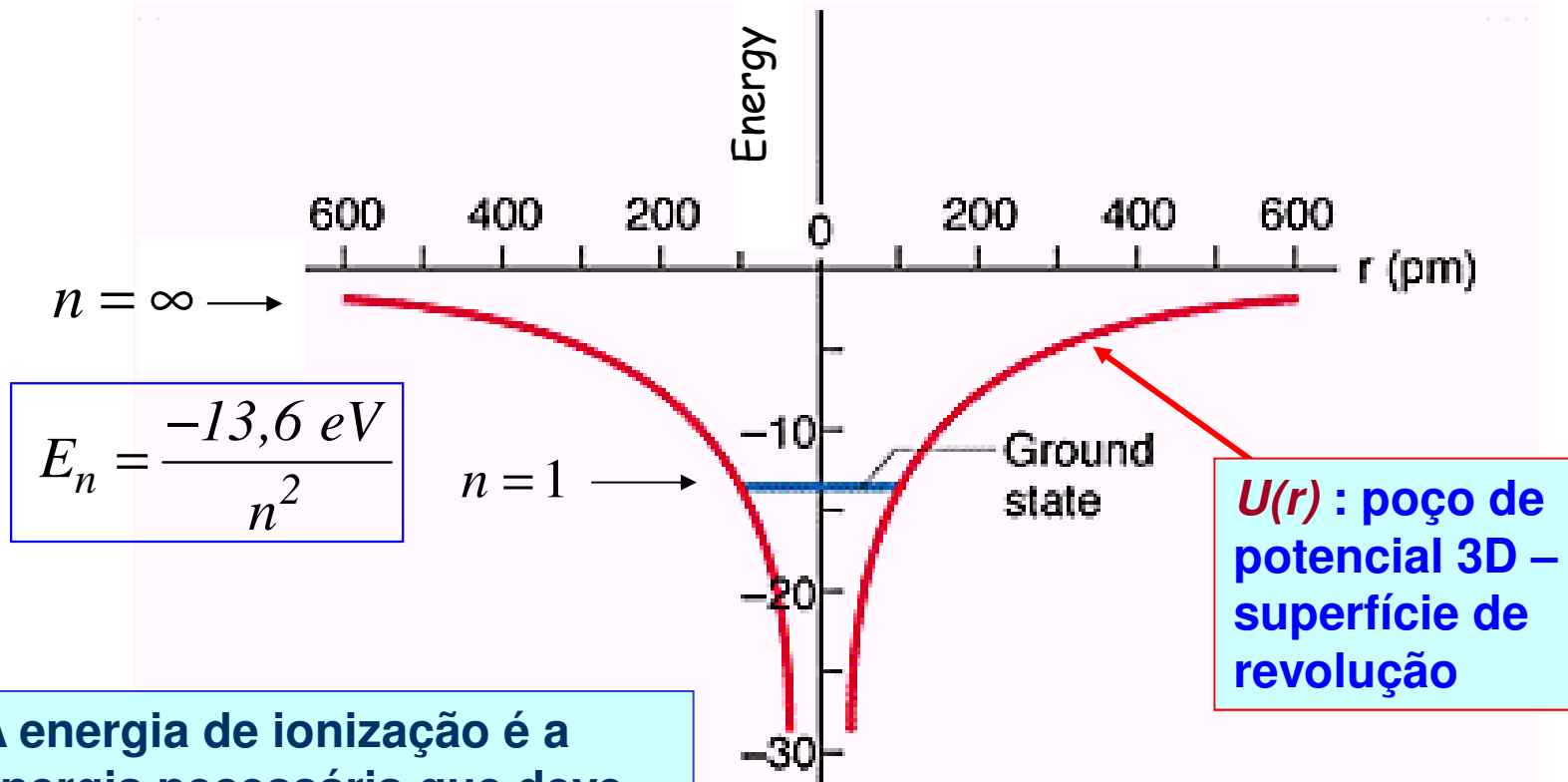
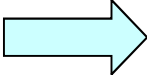
$n = \infty \longrightarrow$

$n = 1 \longrightarrow$

−10
−20
−30

Ground state

$$E_n = \frac{-13{,}6\ eV}{n^2}$$

U(r) **: poço de potencial 3D – superfície de revolução**

A energia de ionização é a energia necessária que deve ser fornecida para “arrancar” um electrão até *E = 0*.

Os *estados ligados* têm energia E < 0

a) Determine a energia e o comprimento de onda para o limite da série de Brackett ($n_2 = 4$)

b) determine os três maiores comprimentos de onda desta série e indique as suas posições numa escala linear

a) A energia dos fotões é dada por $hf = \Delta E = E_i - E_f$

O limite da série é obtido para $n = \infty$ **e** $E_i = 0$

$$\Rightarrow \quad \Delta E = -E_f = -\left(-\frac{E_0}{n_2^2}\right) = \frac{E_0}{n_2^2}$$

A energia do fotão para $n_2 = 4$ é igual a $hf = \frac{13,6\, eV}{4^2} = \boxed{0,850\, eV}$

O comprimento de onda da radiação resultante duma transição de energia $\Delta E = h\, f$ **é**

$$\lambda = \frac{1240\, eV \cdot nm}{\Delta E}$$

λ_{min} é encontrado para a transição n = ∞ → n_2 = 4:

$$\lambda_{min} = \frac{1240\, eV \cdot nm}{0,850\, eV} = \boxed{1459\, nm}$$

b) Os três maiores comprimentos de onda são dados por $n_i = 5,6\ e7$

$$\Rightarrow \quad \Delta E = E_i - E_f = -\frac{E_0}{n_i^2} - \left(-\frac{E_0}{n_2^2} \right) = E_0 \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = E_0 \left(\frac{1}{16} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$\Rightarrow \quad \Delta E_{5 \to 4} = (13,6\, eV) \left(\frac{1}{16} - \frac{1}{25} \right) = \boxed{0,306\, eV}$$

$$\lambda_{5 \to 4} = \frac{1240\, eV \cdot nm}{0,306\, eV} = \boxed{4052\, nm}$$

$$\Delta E_{6\to 4} = (13{,}6\ eV)\left(\frac{1}{16} - \frac{1}{36}\right) = \boxed{0{,}472\ eV}$$

$$\lambda_{6\to 4} = \frac{1240\ eV \cdot nm}{0{,}472\ eV} = \boxed{2627\ nm}$$

$$\Delta E_{7\to 4} = (13{,}6\ eV)\left(\frac{1}{16} - \frac{1}{49}\right) = \boxed{0{,}572\ eV}$$

$$\lambda_{7\to 4} = \frac{1240\ eV \cdot nm}{0{,}572\ eV} = \boxed{2168\ nm}$$

7→4 6→4 5→4

---|---------|---|--------

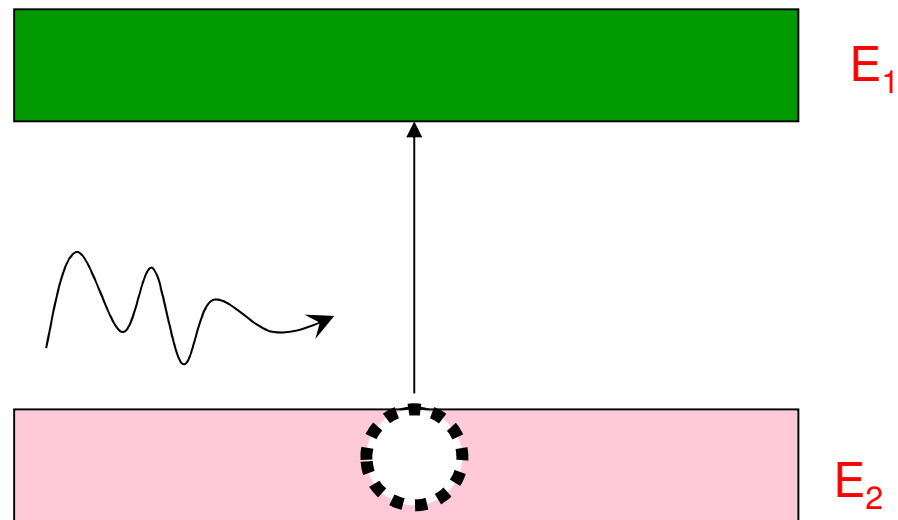
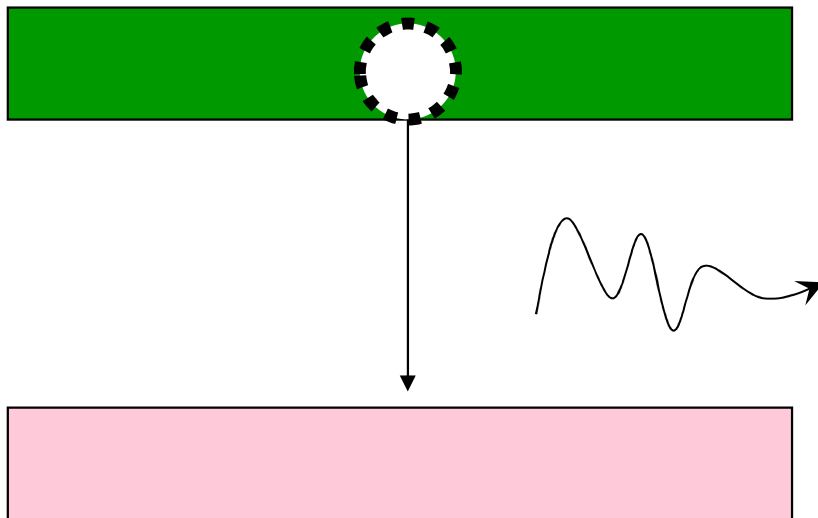
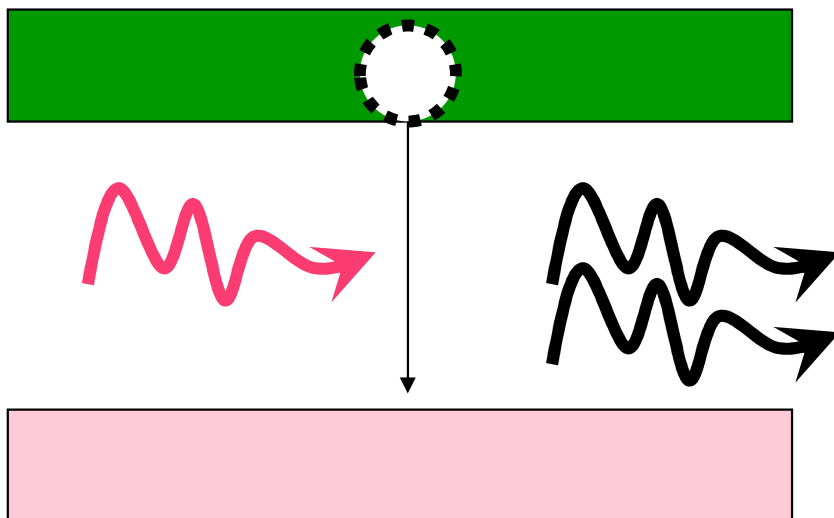
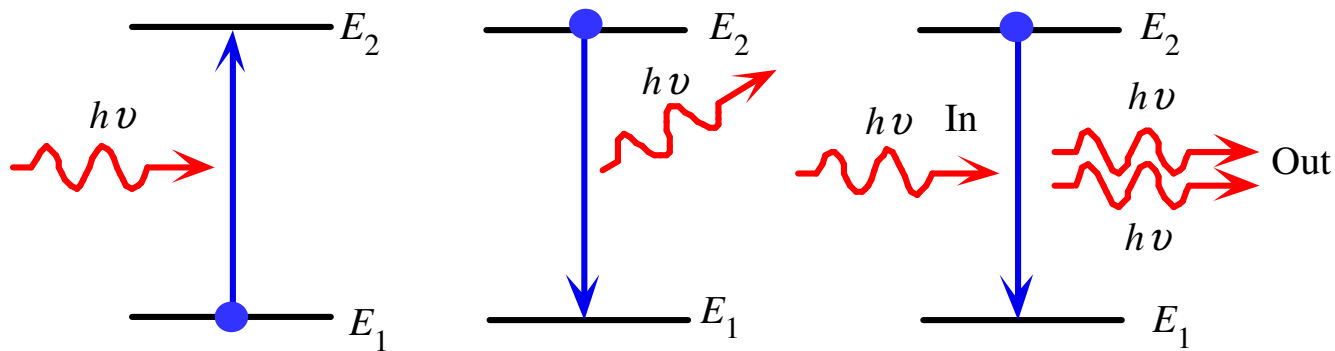
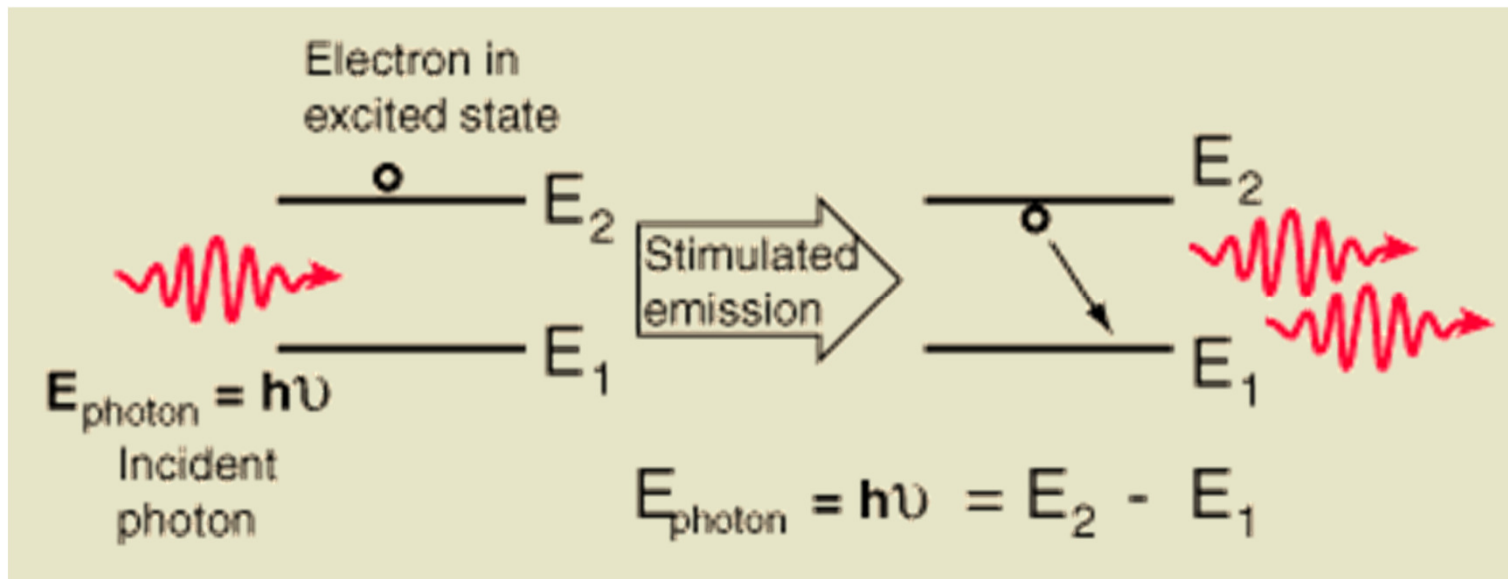
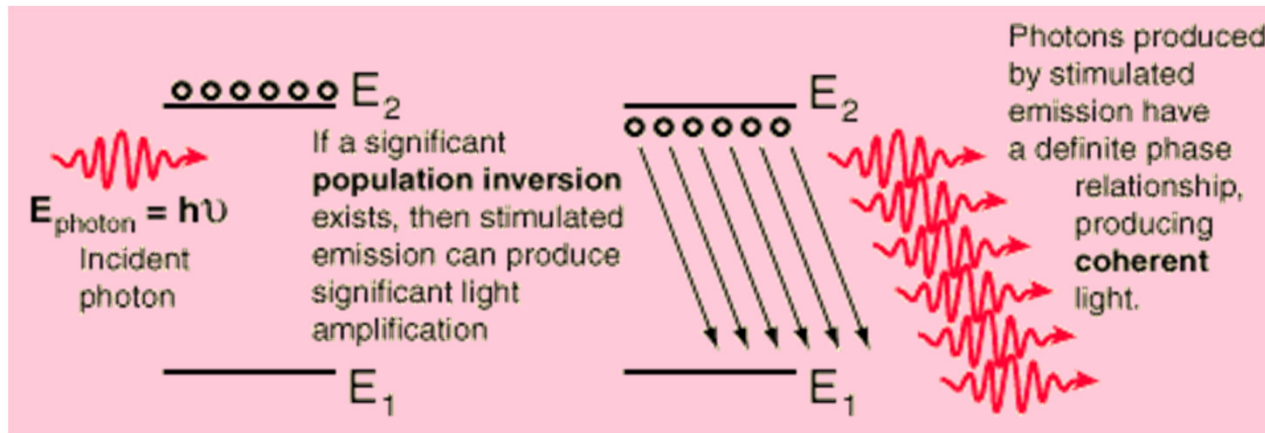
2168 nm 2627 nm 4052 nm

LASER

LASER: **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation

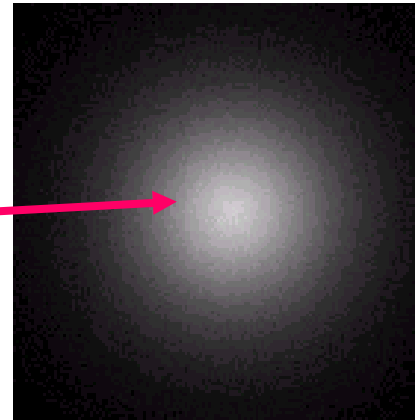
Absorção:

E_1

E_2

Emissão espontânea:

Emissão estimulada:

Absorption, spontaneous (random photon) emission and stimulated emission.

When a sizable population of electrons resides in upper levels, this condition is called a "population inversion", and it sets the stage for stimulated emission of multiple photons. This is the precondition for the light amplification which occurs in a LASER and since the emitted photons have a definite time and phase relation to each other, the light has a high degree of coherence.

Modelo quântico do átomo de hidrogénio

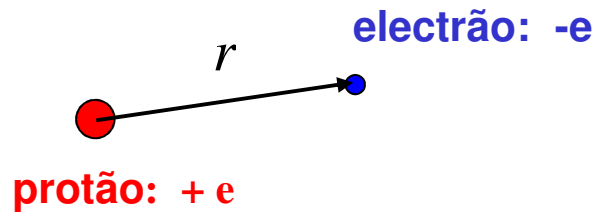
O electrão está confinado a um poço de potencial $U(r) = -e^2/(4\pi\varepsilon_o r)$

Estado fundamental,
n = 1 **, com distribuição de densidade electrónica dada por** $P(r) = |\psi|^2$.

Consideremos agora :

1. **A densidade de probabilidade pode ser relacionada com a densidade de carga do átomo:**

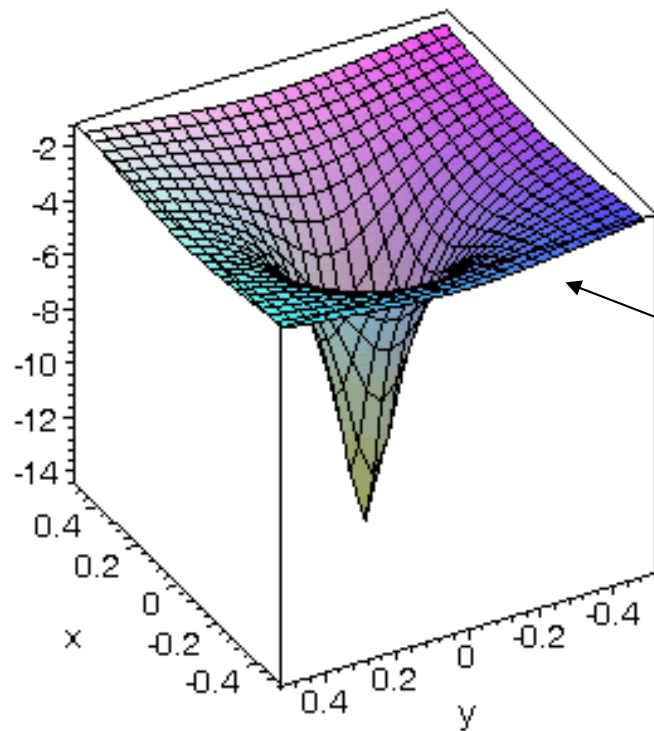
$$\rho_{carga}(r) = -e\,|\psi(r)|^2 \quad \text{Coulomb/m}^3$$

2. **A partícula confinada tem 1 número quântico para cada dimensão espacial** $\Rightarrow$ **são necessários 3 números quânticos para descrever cada estado (no modelo de Bohr só existe 1 número quântico, *n*).**

Esses números quânticos (para além de *n*) são uma consequência directa da equação de Schrödinger a 3 dimensões:

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) + U(r)\,\psi = E\,\psi$$

Equação de Schrödinger a 3 dimensões:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)+U(x,y,z)\,\psi=E\,\psi$$

$$U(x,y,z) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$$

Em coordenadas esféricas, *U = U (r)* apenas:

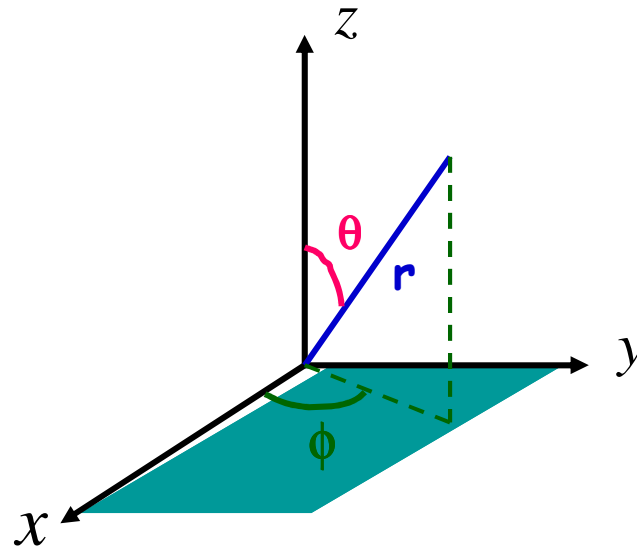
$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\theta = arccos(z / r)$$

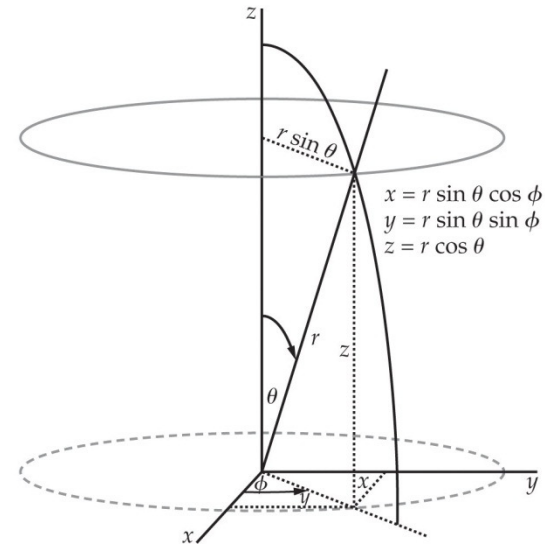
$$\phi = arctg(y / x)$$

$$0 \leq \theta \leq \pi$$

$$0 \leq \phi \leq 2\pi$$

z
θ
r
y
φ
x

Vai existir um número quântico associado a cada coordenada: r , θ e ϕ

Resolução da equação de Schrödinger:

A função de potencial tem **simetria esférica** ⇒ é mais fácil resolver este problema em **coordenadas esféricas** (r , θ , ϕ), com $U = U(r)$.

Solução para o estado fundamental do hidrogénio: ($n = 1$, $E = -13{,}6$ eV)

$$\psi_1(r,\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_o^3}} e^{-r/a_o}$$

a_o = raio de Bohr

dV = elemento de volume

Condição de normalização :

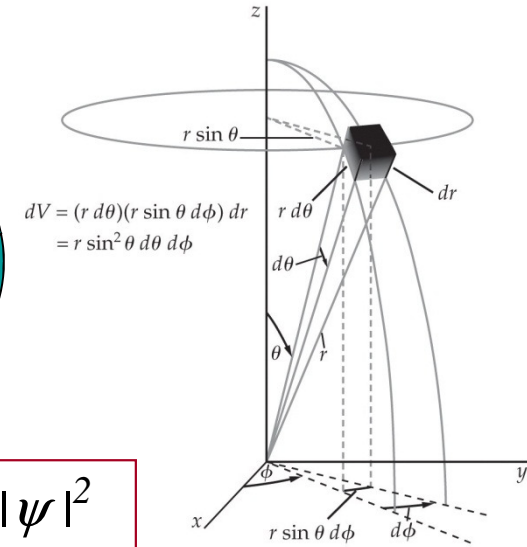
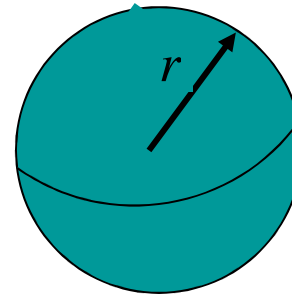
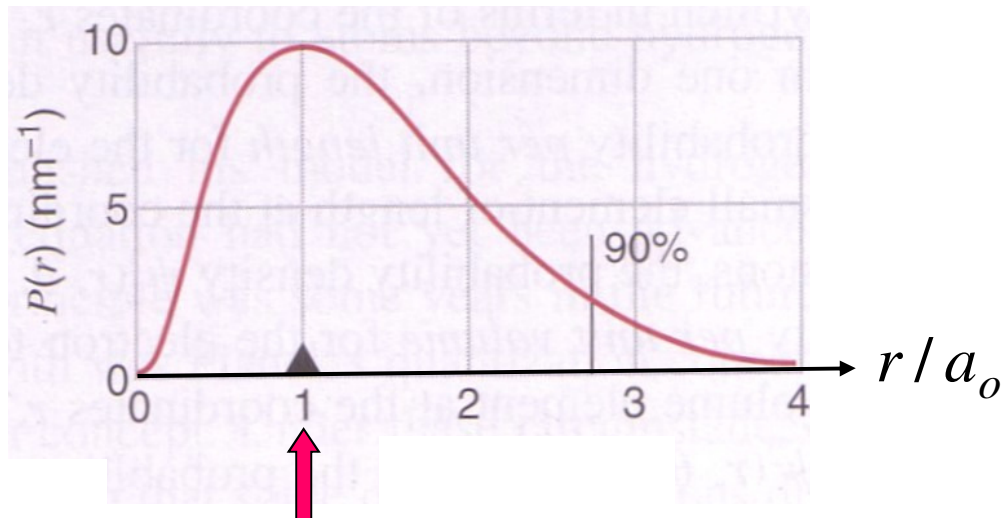
$$\int_{todo\ o\ espaço} P(r,\theta,\phi)\, dV = 1 \quad \Rightarrow \quad \int |\psi_1|^2\, dV = 1$$

Elemento de volume com simetria esférica :

- **superfície de uma esfera:** $4\pi r^2$
- **volume** dV **de uma coroa esférica com espessura** dr

$$dV = 4\pi r^2 \, dr$$

Densidade de probabilidade radial:

$$P(r) = 4\pi r^2 \, |\psi|^2$$

Para o estado com $n = 1$

A probabilidade de encontrar o electrão em r **dentro da coroa esférica de espessura** dr **é igual a**

$$P(r)dr$$

Localização mais provável do electrão $\Leftrightarrow$ $r = a_o$ **(raio de Bohr).**

Em resumo: - <u>dois modelos para o átomo de hidrogénio</u>

1. **Modelo de Bohr**, de *órbitas planetárias* com

   $$2\pi r_n = n \lambda , \quad r_n = n a_o ,$$

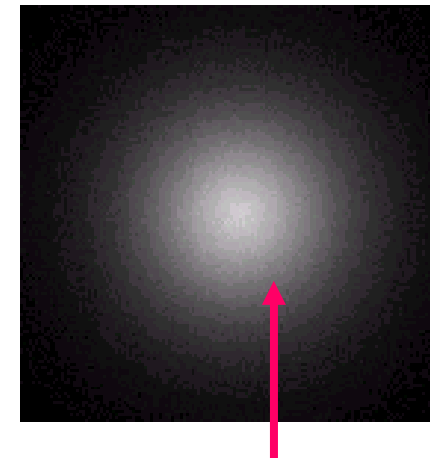
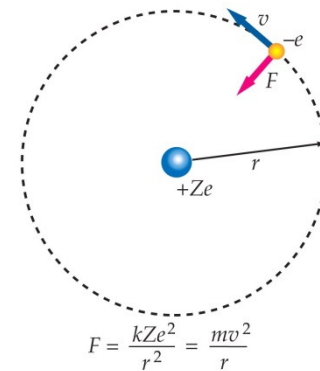
   - consegue prever os *níveis de energia* correctamente $E_n = -13,6 \text{ eV}/ n^2$.

2. **Modelo quântico**, em que o electrão está confinado a um poço de potencial da forma

   $$U(r) = - e^2/ (4\pi\varepsilon_o r)$$

   - consegue obter os níveis de energia correctamente

     $$E_n = -13,6 \text{ eV}/ n^2$$

   - consegue obter a maior probabilidade de encontrar o electrão para $r = a_o$ a partir da densidade de probabilidade radial da função de onda.

No modelo quântico, o átomo é representado por uma *nuvem* definida pela densidade de probabilidade electrónica.

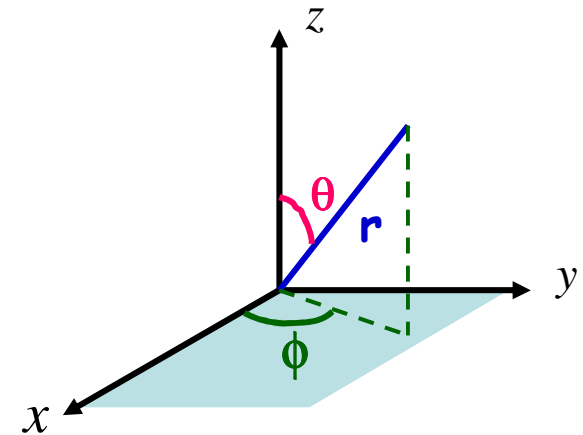
Números quânticos do átomo de hidrogénio

Números quânticos para o hidrogénio e coordenadas associadas:

1. Coordenada radial r
   número quântico principal $n = 1, 2, 3 ....$ (⇔ n do modelo de Bohr)

2. Ângulo polar θ
   número quântico do momento angular $l = 0, 1, 2 ... (n-1)$

3. Ângulo azimutal ϕ
   número quântico magnético $m_l \equiv m = -l, -l+1, 0, 1 ... l$ $(2l+1)$ valores

O conjunto dos números quânticos (n, l, m) tem origem nas condições de confinamento da função de onda (que seja solução da equação de Schrödinger) a 3 dimensões : todos os 3 números são necessários para especificar essa função de onda.

Número quântico principal (n)

No entanto, a energia total ***E*** só depende do número **quântico principal** (***n***):

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2}\ eV$$

As funções de onda são indicadas pelo conjunto dos 3 números quânticos (***n, l, m***), que só podem tomar certos valores:

$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)$$

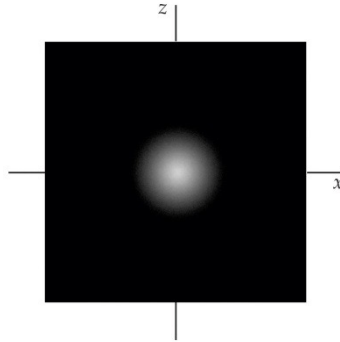
Os estados são indicados de acordo com o valor de ***l***

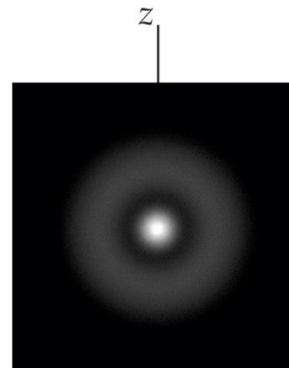
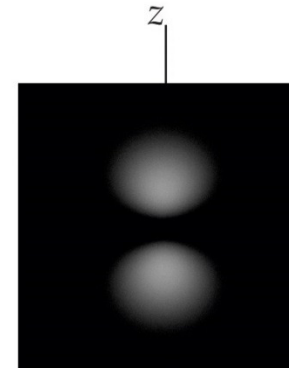
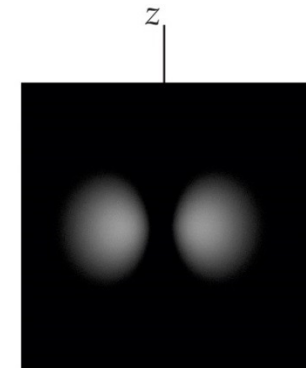
l = 0 ≡ **s** ; ***l = 1*** ≡ **p** ; ***l = 2*** ≡ **d** ; ***l = 3*** ≡ **f** ; ....

Energia	*n*	*l*	*m*	estado	nº de estados
- 13,6 eV	1	0	0	1s	1
- 3,4 eV	2	0	0	2s	1
- 3,4 eV	2	1	1,0,-1	2p	3
-1,5 eV	3	0	0	3s	1
-1,5 eV	3	1	1,0,-1	3p	3
-1.5 eV	3	2	2,1,0,-1,-2	3d	5
...	...	...	...	...	...

Por exemplo, o estado fundamental, de simetria esférica, é indicado por:

$$\psi_{100}(r,\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_o^3}}\ e^{-r/a_o}$$

Estado fundamental, de simetria esférica

$$\psi_{100}(r,\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_o^3}} e^{-r/a_o}$$

Estados excitados, com E = - 3,4 eV , n = 2

2, 0, 0 **2, 1, 0** **2, 1, ± 1**

$$\psi_{2,0,0} = A\left(2 - \frac{r}{a_o}\right) e^{-r/2a_o} \qquad \psi_{2,1,0} = B\left(\frac{r}{a_o}\right) e^{-r/2a_o} \cos\theta \qquad \psi_{2,1,\pm 1} = C\left(\frac{r}{a_o}\right) e^{-r/2a_o} \, sen\theta \, e^{\pm i\phi}$$

Densidades de probabilidade radiais: